

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3443934号

(P3443934)

(45)発行日 平成15年9月8日(2003.9.8)

(24)登録日 平成15年6月27日(2003.6.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 J 9/00  
// C 0 8 L 23:10

識別記号  
C E S

F I  
C 0 8 J 9/00  
C 0 8 L 23:10

C E S A

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-102611  
(22)出願日 平成6年5月17日(1994.5.17)  
(65)公開番号 特開平7-33895  
(43)公開日 平成7年2月3日(1995.2.3)  
審査請求日 平成12年4月6日(2000.4.6)  
(31)優先権主張番号 特願平5-143037  
(32)優先日 平成5年5月20日(1993.5.20)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(73)特許権者 000191250  
新日本理化株式会社  
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地  
(72)発明者 池田 直紀  
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地  
新日本理化株式会社内  
(72)発明者 吉村 雅史  
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地  
新日本理化株式会社内  
(72)発明者 溝口 和昭  
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地  
新日本理化株式会社内  
(72)発明者 木村 良晴  
滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1  
審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性ポリプロピレン系樹脂延伸物及びその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物を0.0001~5重量部含有してなるポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物を15~140℃で結晶化してβ晶を含む固化物を得、次いで当該固化物を20℃以上乃至当該固化物中のβ晶の融点以下の温度で延伸することを特徴とする多孔性ポリプロピレン系樹脂延伸物の製造方法。

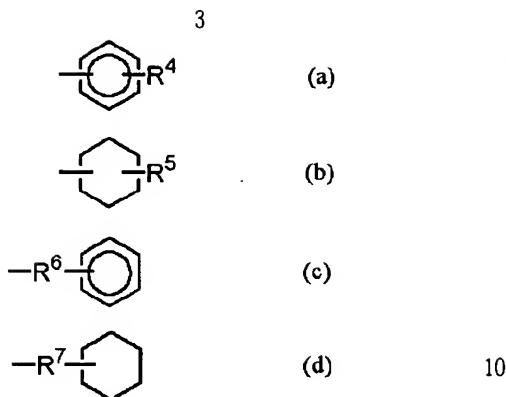


[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~24の飽和若しくは不飽和の脂肪族ジカルボン酸残基、炭素数4~28の飽和若しくは不飽和の脂環族ジカルボン酸残基又は炭素数6~28の芳香族ジカルボン酸残基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一又

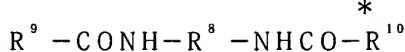
10

2

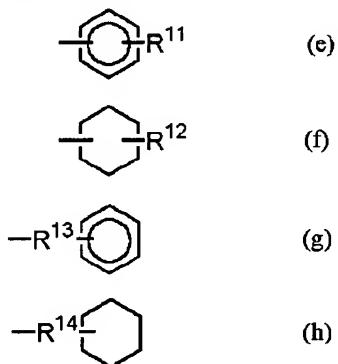
は異なって、炭素数3~18のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基、一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で示される基を表す。]



\* [式中、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。R<sup>5</sup>は炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基を表す。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一又は異なって、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。]



[式中、R<sup>8</sup>は炭素数1～24の飽和若しくは不飽和の脂肪族ジアミン残基、炭素数4～28の脂環族ジアミン残基、炭素数6～12の複素環式ジアミン残基又は炭素数6～28の芳香族ジアミン残基を表す。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は同一又は異なって、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、一般式(e)、一般式(f)、一般式(g)又は一般式(h)で示される基を表す。]



[式中、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、R<sup>12</sup>は炭素数1～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。]

【請求項2】 アミド系化合物が、一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載の多孔性ポリプロピレン系樹脂延伸物の製造方法。

【請求項3】 アミド系化合物が、N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド、N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N,

N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン又はN, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサンよりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物である請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂延伸物の製造方法。

【請求項4】 延伸温度が70～150℃である請求項1～3の何れかの項に記載の多孔性ポリプロピレン系樹脂延伸物の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4の何れかの項に記載の方法で製造されることを特徴とする多孔性ポリプロピレン系樹脂延伸物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、β晶系ポリプロピレン延伸物の製造方法並びに当該方法により製造される多孔性ポリプロピレン系樹脂延伸物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン系多孔性材料の製造方法としては、(1) ポリプロピレンに無機物や非相溶性の樹脂を添加し、その後押出・延伸することにより多孔性フィルムを得る方法(特開昭50-116561号等)や、(2) ポリプロピレンに無機物や有機状液体を含有し、その後溶媒又はアルカリによる抽出、延伸等を行い多孔性フィルムを得る方法(特開昭58-59072号等)等が知られている。

【0003】しかし、上記(1)の方法では無機物が析出したり、破断伸度が低下する等の欠点を有し、上記(2)の方法では、長時間の抽出等の煩雑なプロセスを必要とする欠点を有している。

【0004】又、(3) ポリプロピレン固有の結晶変態(β晶)を利用し、多孔性フィルムを製造する方法も知られている(特公昭55-40411号等)が、実用的な条件下では充分な量のβ晶を生成させることが困難であり、満足できる空孔率を有する多孔性フィルムが得られないのが現状である。

【0005】ポリプロピレンにβ晶を生成させる方法としては、溶融ポリプロピレンを温度勾配下に結晶化させ

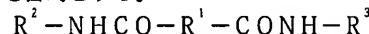
る方法や微量の $\beta$ 晶核剤( $\gamma$ -キナクリドン)を添加混合する方法(POLYMER LETTERS, 6, 539-546, (1968))等が提案されている。しかしながら、前者は長時間を要し、しかも微量の試料しか得られない欠点を有する。又、後者の方法においては、ポリプロピレンとの混合において特別の装置や操作を必要とする欠点を有する。又、未延伸物中に、一定量以上の $\beta$ 晶を生成させるためには高温で結晶化させる必要があるため成形に長時間を要することから実用性に欠け、更には製品が赤く着色するという問題点がある。

**【0006】**本発明者らは、かかる問題点を解消する手段として、先に新規な各種の $\beta$ 晶核剤を提案している(特願平4-135892号、特願平4-283689号、特願平4-324807号)。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記(3)に係る方法を改善し、実用的な条件下で満足し得る特性を有するポリプロピレン系多孔性材料を製造し得る新規有用な方法を提供することを目的とする。

\*

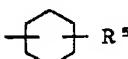


[式中、 $R^1$ は炭素数1~24の飽和若しくは不飽和の脂肪族ジカルボン酸残基、炭素数4~28の飽和若しくは不飽和の脂環族ジカルボン酸残基又は炭素数6~28の芳香族ジカルボン酸残基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ は同一又は異なって、炭素数3~18のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基、一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で示される基を表す。]

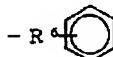
**【0011】**

(a)

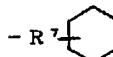
30



(b)

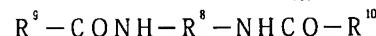


(c)



(d)

※



[式中、 $R^8$ は炭素数1~24の飽和若しくは不飽和の脂肪族ジアミン残基、炭素数4~28の脂環族ジアミン残基、炭素数6~12の複素環式ジアミン残基又は炭素数6~28の芳香族ジアミン残基を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ は同一又は異なって、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基、一般式(e)、一般式(f)、一般式(g)又は一般式(h)で示される基を表す。]

**【0013】****\* 【0008】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、ポリプロピレンに対し、特定の構造を有するアミド化合物を $\beta$ 晶核剤として所定量配合してなる溶融物を所定の温度で結晶化し、次いで所定の温度で延伸することによって初めて所期の目的を達成し得ることを見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

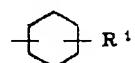
**【0009】**即ち、本発明に係る $\beta$ 晶系ポリプロピレン10多孔性延伸物の製造方法は、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド化合物を0.0001~5重量部含有してなるポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物を15~140°Cで結晶化して $\beta$ 晶を含む固化物を得、次いで当該固化物を20°C以上乃至当該固化物中の $\beta$ 晶の融点以下の温度で延伸することを特徴とする。

**【0010】****(1)**

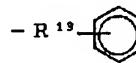
※ 式中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2~12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数6~10のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。 $R^5$ は炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基を表す。 $R^6$ 、 $R^7$ は同一又は異なって、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基を表す。】

**【0012】****(2)**

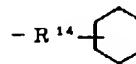
(e)



(f)



(g)



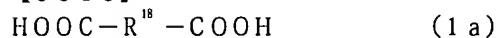
(h)

[式中、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、R<sup>12</sup>は炭素数1～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。]

## 【0014】

【0015】一般式(1)で示されるアミド化合物は、一般式(1a)で表される脂肪族、脂環族又は芳香族のジカルボン酸と一般式(1b)で表される1種若しくは2種の脂環族又は芳香族のモノアミンとをアミド化することにより容易に調製することができる。

## 【0016】



[式中、R<sup>18</sup>は前記のR<sup>1</sup>と同義である。]

## 【0017】



[式中、R<sup>19</sup>は前記のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>と同義である。]

【0018】脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数3～26、好ましくは3～14の飽和又は不飽和の脂肪族ジカルボン酸等が例示され、より具体的には、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12-ドデカン二酸、1, 1-4-テトラデカン二酸、1, 18-オクタデカン二酸等が例示される。

【0019】脂環族ジカルボン酸としては、炭素数6～30、好ましくは8～12の脂環族ジカルボン酸等が例示され、より具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジ酢酸等が例示される。

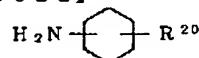
【0020】芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8～30、好ましくは8～22の芳香族ジカルボン酸等が例示され、より具体的には、p-フェニレンジ酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1, 8-ナフトタル酸、1, 4-ナフトタレンジカルボン酸、2, 6-ナフトタレンジカルボン酸、2, 7-ナフトタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3, 3'-スルホニルジ安息香酸、4, 4'-スルホニルジ安息香酸、3, 3'-オキシジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、3,

3'-カルボニルジ安息香酸、4, 4'-カルボニルジ安息香酸、3, 3'-チオジ安息香酸、4, 4'-チオジ安息香酸、4, 4'-*(p*-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4, 4'-イソフタロイルジ安息香酸、4, 4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸等の芳香族二塩基酸等が例示される。

【0021】脂環族モノアミンとしては、炭素数3～18のシクロアルキルアミン、炭素数3～12のシクロアルケニルアミン、一般式(4)又は一般式(5)で表さ

れる化合物等が例示され、より具体的には、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシリルアミン、2-メチルシクロヘキシリルアミン、3-メチルシクロヘキシリルアミン、4-メチルシクロヘキシリルアミン、2-エチルシクロヘキシリルアミン、4-エチルシクロヘキシリルアミン、2-ブロピルシクロヘキシリルアミン、2-イソブロピルシクロヘキシリルアミン、4-ブロピルシクロヘキシリルアミン、4-イソブロピルシクロヘキシリルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-n-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-イソブチルシクロヘキシリルアミン、4-sec-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-tert-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-n-アミルシクロヘキシリルアミン、4-イソアミルシクロヘキシリルアミン、4-sec-アミルシクロヘキシリルアミン、4-tert-アミルシクロヘキシリルアミン、4-ヘキシリルシクロヘキシリルアミン、4-ヘプチルシクロヘキシリルアミン、4-オクチルシクロヘキシリルアミン、4-ノニルシクロヘキシリルアミン、4-デシルシクロヘキシリルアミン、4-ウンデシルシクロヘキシリルアミン、4-ドデシルシクロヘキシリルアミン、4-シクロヘキシリルシクロヘキシリルアミン、4-フェニルシクロヘキシリルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロドデシルアミン、シクロヘキシリルメチルアミン、α-シクロヘキシリルエチルアミン、β-シクロヘキシリルエチルアミン、α-シクロヘキシリルプロピルアミン、β-シクロヘキシリルプロピルアミン、γ-シクロヘキシリルプロピルアミン等が例示される。

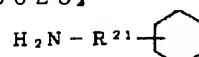
## 【0022】



(4)

[式中、R<sup>20</sup>は前記のR<sup>5</sup>と同義である。]

## 【0023】



(5)

[式中、R<sup>21</sup>は前記のR<sup>7</sup>と同義である。]

【0024】芳香族モノアミンとしては、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物等が例示され、より具体的には、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-エチルアニリン、p-エチル

アニリン、o-プロピルアニリン、m-プロピルアニリン、p-プロピルアニリン、o-クミジン、m-クミジン、p-クミジン、o-tert-ブチルアニリン、p-n-ブチルアニリン、p-イソブチルアニリン、p-sec-ブチルアニリン、p-tert-ブチルアニリン、p-n-アミルアニリン、p-イソアミルアニリン、p-sec-アミルアニリン、p-tert-アミルアニリン、p-ヘキシルアニリン、p-ヘプチルアニリン、p-オクチルアニリン、p-ノニルアニリン、p-デシルアニリン、p-ウンデシルアニリン、p-ドデシルアニリン、p-シクロヘキシルアニリン、o-アミノジフェニル、m-アミノジフェニル、p-アミノジフェニル、p-アミノスチレン、ベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、 $\alpha$ -フェニルプロピルアミン、 $\beta$ -フェニルプロピルアミン、 $\gamma$ -フェニルプロピルアミン等が例示される。

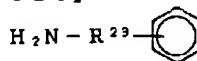
## 【0025】



(6)

[式中、R<sup>22</sup>は前記のR<sup>4</sup>と同義である。]

## 【0026】



(7)

[式中、R<sup>23</sup>は前記のR<sup>6</sup>と同義である。]

【0027】一般式(1)で表されるアミド系化合物のうち、特に好ましい化合物としては、N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド又はN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド等が挙げられる。

【0028】一般式(2)で示されるアミド系化合物は、一般式(2a)で表される脂肪族、脂環族又は芳香族のジアミンと一般式(2b)で表される脂環族又は芳香族のモノカルボン酸の1種若しくは2種とを常法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

## 【0029】

[式中、R<sup>24</sup>は前記のR<sup>8</sup>と同義である。]

## 【0030】

[式中、R<sup>25</sup>は前記のR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>と同義である。]

【0031】脂肪族ジアミンとしては、炭素数1~24、好ましくは1~12の脂肪族ジアミン等が例示され、より具体的には、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノ pentan-1, 5-ジアミノ pentan-1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカ

ン、1, 11-ジアミノウンデカン等が例示される。  
【0032】脂環族ジアミンとしては、炭素数4~28、好ましくは6~15の脂環族ジアミン等が例示され、より具体的には、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の他、イソフォロンジアミン、メンセンジアミン等が例示される。

【0033】複素環式ジアミンとしては、その環構造中に窒素原子又はイオウ原子を1個又は2個含む5員又は6員環であり、炭素数4~14の複素環式ジアミン等が例示され、より具体的には、2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、o-トリジンスルホン等が例示される。

【0034】芳香族ジアミンとしては、炭素数6~2

8、好ましくは6~15の芳香族ジアミン等が例示され、より具体的には、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 3-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4, 5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、o-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2, 4-ジアミノメチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、9, 10-ジアミノフェナ NSレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-メチレンジ-o-トルイジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-ジエチルアニリ

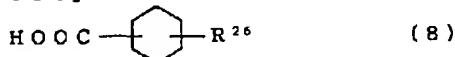
ン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビベンジル、4, 4'-ジアミノスチルベン、3, 3'-ジアミノ-2, 2-ジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2-ジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、2, 2'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジチオジアニリン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフオン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフオン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミ

11

ノベンズアニリド、2, 7-ジアミノフルオレン、3, 7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ビス-p-アミノフェニルアニリン、1, 3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等が例示される。

【0035】脂環族モノカルボン酸としては、炭素数4～13のシクロアルカンカルボン酸、炭素数4～13のシクロアルケンカルボン酸、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物等が例示され、より具体的には、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペタンカルボン酸、1-メチルシクロペタンカルボン酸、2-メチルシクロペタンカルボン酸、3-メチルシクロペタンカルボン酸、1-フェニルシクロペタンカルボン酸、シクロペントンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルシクロヘキサンカルボン酸、3-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ブロピルシクロヘキサンカルボン酸、4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ヘキシリシクロヘキサンカルボン酸、4-フェニルシクロヘキサンカルボン酸、1-フェニルシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、4-ブチルシクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、1-シクロヘプタンカルボン酸、1-メチルシクロヘプタンカルボン酸、4-メチルシクロヘプタンカルボン酸、シクロヘキシリ酢酸等が例示される。

## 【0036】



## 【0037】



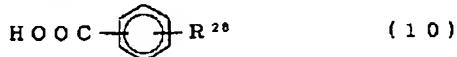
【式中、R<sup>27</sup>は前記のR<sup>11</sup>と同義である。】

【0038】芳香族モノカルボン酸としては、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物等が例示され、より具体的には、安息香酸、o-メチル-安息香酸、m-メチル-安息香酸、p-メチル-安息香酸、p-エチル-安息香酸、p-ブロピル-安息香酸、p-ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-ペンチル安息香酸、p-ヘキシリ安息香酸、o-フェニル安息香酸、p-フェニル安息香酸、p-シクロヘキシリ安息

10

香酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。

## 【0039】



【式中、R<sup>28</sup>は前記のR<sup>11</sup>と同義である。】

## 【0040】



【0041】上記ジアミン及びモノカルボン酸より得られるジアミド化合物のうち、より好ましい化合物としては、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン等が例示される。

## 【0042】

## 【0043】

## 【0044】

## 【0045】

## 【0046】

## 【0047】

## 【0048】

【0049】一般式(1)及び一般式(2)で示されるアミド系化合物の中でも、特に一般式(1)で示されるアミド系化合物がより効果的である。

【0050】本発明に係るポリプロピレン系樹脂は、プロピレンを主要な構成成分としてなる重合体であって、具体的には、プロピレンホモポリマー、プロピレンを主体としたエチレン及び/又は1種以上の1-アルケンとのコポリマー(ランダム、ブロックのいずれをも含む。)、プロピレン・エチレン多元共重合体(5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン又は1, 4-ヘキサジエンを含む。)、プロピレン-スチレン共重合体等が例示される。更には、前記ポリプロピレンと少量の熱可塑性樹脂、例えば高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等とのブレンドポリマー等が例示される。

【0051】当該ポリプロピレン系樹脂のメルトフロー率(以下「MFR」と略記する。JIS K 6758-1981により測定)は、その適用する成形方法により適宜選択され、通常、0.1～100g/10分程度、好ましくは0.5～50g/10分の範囲が、延伸物の機械的物性等の諸物性及び加工性の面で好ましい。

【0052】本発明に係るアミド系化合物の適用量は、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、0.0005～5重量部、より好ましくは、0.001～1重量部

50

である。0.0001重量部未満では $\beta$ 晶が生成しにくく、5重量部を越えて含有しても効果上の優位差が認められず、又、延伸物の破断伸度や破断強度が低下する等の欠点を生じる。

【0053】当該アミド系化合物は、ポリプロピレン樹脂の調製時に配合してもよいし、別途調製した樹脂に添加混合してもよい。

【0054】当該ポリプロピレン系樹脂組成物の溶融温度としては、通常、190～300℃程度、より好ましくは200～280℃程度が適用される。

【0055】本発明方法における樹脂溶融物の結晶化温度（冷却温度）は、15～140℃であり、好ましくは20～120℃、更に好ましくは70～120℃が推奨される。一般に、このとき得られる未延伸物における $\beta$ 晶の含有比率（K値）は0.5～1.0程度と実用的な特性を有している。

【0056】上記方法で調製した $\beta$ 晶を含有するポリプロピレン未延伸物（固化物）を、常法に従って20℃以上、未延伸物中の $\beta$ 晶の融点以下の温度で延伸する。未延伸物中の $\beta$ 晶の融点はDSCにより容易に知ることができるが、原料樹脂の種類により異なり、高いもので約150℃程度である。更に、より高い空孔率を得るためにには未延伸物中の $\beta$ 晶の融点より10℃以上低い温度で延伸するのがより好ましい。又、延伸の作業性の面からは延伸温度は70℃以上、好ましくは90℃以上が推奨される。

【0057】即ち、本発明に係る十分な空孔率（例えば10%以上、好ましくは20～80%程度）を有する延伸物は、上記の温度範囲で結晶化し、次いで上記所定の温度範囲で延伸することによって初めて得ることができる。

【0058】延伸方法としては、一軸延伸及び同時又は逐次二軸延伸のいずれでも良い。

【0059】一軸延伸及び同時又は逐次二軸延伸は、何れも慣用されている方法で行うことができる。具体的には、二軸延伸の場合、延伸の程度は特に限定されないが、縦方向に例えば1.2～5.0倍程度、横方向には例えば1.2～5.0倍程度に延伸するのが好ましい。又、一軸延伸の場合も、延伸の程度は特に限定されないが、縦方向に例えば1.5～6.0倍程度に延伸するのが好ましい。

【0060】又、加工時の圧力条件としては、常圧のみならず、加压下及び減圧下の何れの条件をも適宜採用することができる。

【0061】更に、本発明に係るポリオレフィン系樹脂延伸物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

【0062】かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリ

ストの添加剤要覧」（1990年10月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤（金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、焼成化合物、硫黄化合物等）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等）、界面活性剤、滑剤（パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪酸、炭素数8～22の高級脂肪酸金属（Al、Ca、Mg、Zn）塩、炭素数8～18の脂肪酸、炭素数8～22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪酸アミド、シリコーン油、ロジン誘導体等）、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、中和剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、ポリマーアロイ成分（ブラックSBR或いはランダムSBR及びそれらの水素化物等のゴム類やポリスチレン等）、難燃剤、分散剤、有機又は無機の顔料又は染料、加工助剤等の各種添加剤が例示される。

【0063】かくして得られるポリプロピレン系樹脂延伸物は、白色性、隠蔽性、印刷性、筆記性に優れる多孔を有する不透明フィルム又は多数の貫通微細孔を有する多孔膜を形成する。当該不透明フィルムは、印刷用紙、トレンシングペーパー及び食品包装用フィルム等の素材として広く利用される。又、当該多孔膜は、フィルム、中空糸等の形状で透湿防水用途、空気の浄化、水処理等に使われる濾過膜や分離膜、更には血漿分離膜、人工肺等の医療材料或いは電池、電気分解等に使われる電池セパレータ等の分野で広く利用される。

#### 【0064】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、 $\beta$ 晶含有率、空孔率は以下の方法により求めた。

#### 【0065】[ $\beta$ 晶含有率の測定]

(1) X線法：ポリプロピレン原反フィルムのX線回折を行い、以下の式よりK値を求めた。

$$K\text{ 値} = H(\beta_1) / [H(\beta_1) + H(\alpha_1) + H(\alpha_2) + H(\alpha_3)]$$

$H(\beta_1)$  :  $\beta$ 晶(300)面の回折強度（高さ）

$H(\alpha_1)$  :  $\alpha$ 晶(110)面の回折強度（高さ）

$H(\alpha_2)$  :  $\alpha$ 晶(040)面の回折強度（高さ）

$H(\alpha_3)$  :  $\alpha$ 晶(130)面の回折強度（高さ）

【0066】(2) DSC法：ポリプロピレン原反フィルム約5mgをDSCの試料ホルダーにセットし、窒素雰囲気下で、20℃/分で昇温し、この時得られるDSCサーモグラムの $\alpha$ 型結晶と $\beta$ 晶の融解ピーク面積より $\beta$ 晶含有率（面積%、DSC%）を求めた。

【0067】[空孔率] 延伸フィルムの単位体積にサラダオイル ( $\rho = 0.925 \text{ g/cm}^3$ ) を含浸させて、以下の式より求めた。

$$\alpha = (V_0/V_f) \times 100$$

$\alpha$  : 空孔率 (%)

$V_0$  : 含浸したサラダオイルの体積

$V_f$  : フィルムの見掛け体積

#### 【0068】実施例 1~7

MFRが1.4 g/10分のプロピレンホモポリマー粉末(以下「PP(1)」と略記する。)100重量部に対して、 $\beta$ 晶核剤としてN,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキシアミド(以下「本核剤1」と略記する。)0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合し、240°Cでペレット化する。その後、Tダイ押出機を用いて240°Cの樹脂温度でシート状に押出し、所定の温度に維持されたチルロールにより冷却固化し、厚さ200 μmのポリプロピレン原反フィルムを得た。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)を第1表に示す。

【0069】次いで、このフィルムを第1表に示した所定の温度において一軸又は二軸延伸を行い、白色不透明な延伸フィルムを得た。尚、延伸温度はいずれも未延伸物中の $\beta$ 晶の融点以下である(DSCの結果より、PP(1)中の $\beta$ 晶の融点は152°Cであった)。このフィルムにサラダオイルを含浸させるといずれも半透明なフィルムになり、連続貫通孔性に優れた多孔性フィルムであることが確認された。第1表に延伸フィルムの厚み及びオイル含浸量より求めた延伸フィルムの空孔率(%)を示す。

#### 【0070】実施例 8

MFR=4.3 g/10分のプロピレンホモポリマー粉末(以下「PP(2)」と略記する。)を用いた以外は実施例3と同様にして延伸フィルムを調製した。得られた延伸フィルムは連続貫通孔性に優れた多孔性フィルムであった。未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。尚、PP(2)中の $\beta$ 晶の融点は147°Cであった。

#### 【0071】実施例 9

MFR=1.4 g/10分のプロピレンホモポリマー粉末(以下「PP(3)」と略記する。)を用いた以外は実施例3と同様にして延伸フィルムを調製した。得られた延伸フィルムは連続貫通孔性に優れた多孔性フィルムであった。未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。尚、PP(3)中の $\beta$ 晶の融点は148°Cであった。

#### 【0072】実施例 10

PP(3)を用いた以外は実施例6と同様にしてフィルムを調製し、次いで、このフィルムを90°Cで一軸延伸

して延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは連続貫通孔性に優れた多孔性フィルムであった。未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。

#### 【0073】実施例 11~12

本核剤1の添加量を変えた以外は実施例1と同様にして延伸フィルムを調製した。得られた延伸フィルムは連続貫通孔性に優れた多孔性フィルムであった。未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。

#### 【0074】実施例 13

$\beta$ 晶核剤としてN,N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド(以下「本核剤2」と略記する。)を適用した他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。

#### 【0075】実施例 14

$\beta$ 晶核剤としてN,N'-ジフェニルヘキサンジアミド(以下「本核剤3」と略記する。)を適用した他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。

#### 【0076】実施例 15

$\beta$ 晶核剤としてN,N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン(以下「本核剤4」と略記する。)を適用した他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。

#### 【0077】実施例 16

$\beta$ 晶核剤としてN,N'-ジベンゾイル-1,4-ジニアミノシクロヘキサン(以下「本核剤5」と略記する。)を適用した他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)並びに延伸フィルムの厚み及び空孔率を第1表に示す。

#### 【0078】

#### 【0079】比較例 1

10°Cに維持されたチルロールにより冷却固化する他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)を第1表に示す。次いで、このフィルムを130°Cで一軸延伸して延伸フィルムを得た。得られたフィルムは半透明であり、空孔率も第1表に記載の如く小さな値しか示さなかった。

#### 【0080】比較例 2

20°Cに維持されたチルロールにより冷却固化する他は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含有率(K値及びDSC%)を第1表に示す。次いで、このフィルムを155°Cで一軸延伸

して延伸フィルムを得た。得られたフィルムはほとんど透明であり、サラダオイルの含浸も全く認められなかつた。

【0081】比較例3

$\beta$ 晶核剤を用いない以外は実施例1と同様にして未延伸フィルムを調製した。得られた未延伸フィルムの $\beta$ 晶含

有率（K値及びDSC%）を第1表に示す。次いで、このフィルムを125°Cで二軸延伸して延伸フィルムを得た。得られたフィルムはほとんど透明であり、サラダオイルの含浸も全く認められなかつた。

【表1】

第 1 表

		実 施 例												比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	
原 料	PP (1)	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
組 成	PP (2)	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
成 分	PP (3)	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
△	本核剤 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.2	—	—	—	—	0.1	0.1	—	
△	本核剤 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	
△	本核剤 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	
△	本核剤 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	
△	本核剤 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
製 膜	冷却温度 (℃)	110	110	110	110	70	50	20	110	110	50	110	110	110	110	110	110	110	10	20	110
膜 条 件	延伸温度 (℃)	125	125	110	150	110	100	90	110	110	90	125	125	125	125	125	125	125	130	155	125
$\beta$ 型結晶含有率	綫 橫	1.7	2.8	2.8	2.8	2.8	2.5	3.0	3.0	2.5	1.8	2.0	1.9	2.0	1.9	2.1	2.5	2.5	2.8	—	
	K 値	0.89	0.89	0.89	0.89	0.90	0.90	0.87	0.90	0.91	0.90	0.90	0.92	0.84	0.89	0.87	0.70	0.87	0.00	—	
DSC %	DSC %	79.6	79.6	79.6	66.2	60.3	34.8	79.4	78.9	56.6	77.5	79.4	77.9	79.1	71.4	70.3	14.1	34.8	0.00	—	
	厚み (μm)	70	35	135	130	125	120	130	125	130	70	60	65	65	60	100	100	35	—	2.6	
空孔率 (%)		39.3	39.0	30.3	22.4	28.2	25.4	22.3	23.4	24.2	21.5	27.2	40.2	30.5	33.0	25.0	26.5	2.16	0.00	0.00	

## 【0082】

【発明の効果】本発明に係るアミド系化合物を $\beta$ 晶核剤として適用することにより、実用的な条件下で容易にポ

リプロピレン系多孔性延伸物を工業的に製造することができる。当該延伸物は、印刷用紙、濾過膜や分離膜等に有用な素材である。

(11)

特許3443934

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平7-118429 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08J 9/00